

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-121465
(43)Date of publication of application : 18.05.1993

(51)Int.Cl.

H01L 21/52
C08L 63/00
C09D 5/24
C09J163/00
H01B 1/20
H01L 21/58

(21)Application number : 03-281342

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 28.10.1991

(72)Inventor : YAMAZAKI MITSUO
KAWASUMI MASAO

(54) CONDUCTIVE RESIN PASTE COMPOSITION AND SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a high-reliability composition, for die bonding use of a semiconductor, wherein it can be cured in a short time and ionic impurities in hydrothermally extracting water are small.

CONSTITUTION: A conductive resin paste composition contains an epoxy resin, a curing agent, a conductive metal powder and an inorganic ion exchanger. A semiconductor element is bonded to a board by using the composition; after that, they are sealed; a semiconductor device is constituted. For example, an oxyacid bismuth-based compound or the like which is expressed by a general formula of $Bix(M)yOz(OH)p(X)q(Y)r.nH2O$ is used for the inorganic ion exchanger. In the formula M represents a metal such as Sb, Si or the like, X and Y represent oxyacid residues such as a carbonate group, a nitrate group, a sulfonate group, a silicate group or the like, and (x) to (z), (p) to (r) and (n) represent a number, including a decimal, of 0 or larger. It is preferable that the inorganic ion exchanger is added to the conductive resin paste composition within a range of 0.05 to 5wt.%.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3010843

[Date of registration] 10.12.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-121465

(43)公開日 平成5年(1993)5月18日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 01 L 21/52	E	9055-4M		
C 08 L 63/00	NKT	8416-4J		
C 09 D 5/24	P QW	7211-4J		
C 09 J 163/00	J FN	8416-4J		
H 01 B 1/20	A	7244-5G		

審査請求 未請求 請求項の数3(全5頁) 最終頁に続く

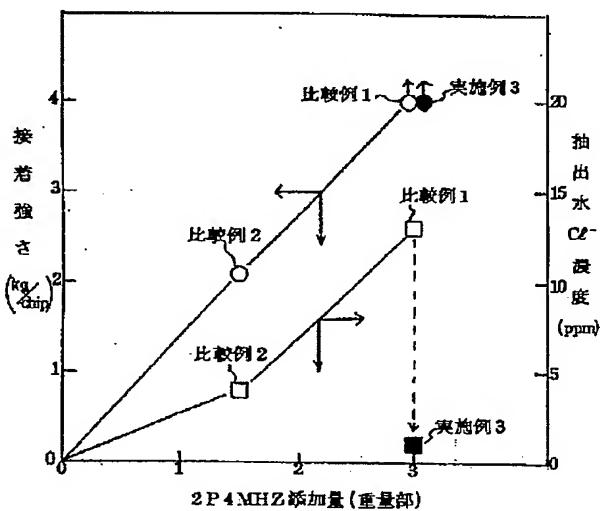
(21)出願番号	特願平3-281342	(71)出願人	000004455 日立化成工業株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(22)出願日	平成3年(1991)10月28日	(72)発明者	山崎 充夫 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内
		(72)発明者	川澄 雅夫 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内
		(74)代理人	弁理士 若林 邦彦

(54)【発明の名称】導電性樹脂ペースト組成物およびこの組成物を用いた半導体装置

(57)【要約】

【目的】耐湿信頼性にすぐれた、半導体のダイボンディング材として利用でき、短時間硬化が可能な導電性樹脂ペースト組成物を提供する。

【構成】(1)エポキシ樹脂、(2)硬化剤、(3)導電性金属粉体および(4)無機イオン交換体を含有してなる導電性樹脂ペースト組成物およびこの組成物を用いた半導体装置。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (1) エポキシ樹脂、(2) 硬化剤、(3) 導電性金属粉体および(4) 無機イオン交換体を含有してなる導電性樹脂ペースト組成物。

【請求項2】 無機イオン交換体が、オキシ酸ビスマス系化合物である請求項1記載の導電性樹脂ペースト組成物。

【請求項3】 半導体素子と基板とを請求項1又は請求項2に記載の導電性樹脂ペースト組成物で接着した後、封止してなる半導体装置。

【発明の詳細な説明】

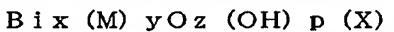
【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、耐湿信頼性にすぐれる、半導体のダイボンディング用導電性樹脂ペースト組成物およびこの組成物を用いた半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、半導体のダイボンディング材として、Au-Si共晶、半田、導電性樹脂ペースト組成物等が知られているが、作業性及び低コスト化の点から、導電性樹脂ペーストが広く使用されるようになった。更に、近年の半導体産業の進歩に伴い、高スループット、高生産性を実現するため短時間で硬化できることが、導電性樹脂ペースト組成物に要求されるようになってきた。

【0003】 一方、エポキシ樹脂の潜在性硬化材としては、酸無水物、フェノール樹脂、ジシアソニアミド等の主硬化剤に硬化促進剤としてイミダゾール等のアミン系化合物を添加する手法が用いられるが、短時間硬化を実現するためには硬化促進剤の添加量を多くする必要がある。このようにアミン系硬化促進剤を多く添加して調製*



式においてMは、Sb、Siなどの金属、X、Yは炭酸基、硝酸基、スルホン酸基、ケイ酸基などのオキシ酸残基、z、y、z、p、q、r、nは0以上の小数を含む数を表す。これらの無機イオン交換体は、イオン捕捉効果から導電性樹脂ペースト組成物に対し0.05~5重量%の範囲で添加するのが好ましい。

【0007】 本発明で用いるエポキシ樹脂としては、特に制限はないが、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物が、硬化性の点から好ましい。このようなエポキシ樹脂としては、たとえば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂 N-730S(大日本インキ化学社製)、Quatrex-2010(ダウ・ケミカル社製)、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂 YDCN-702(東都化成社製)、EOCN-100(日本化薬社製)、ビスフェノールA型エポキシ樹脂 AER-X8501(旭化成工業社製)、YL-980(油化セルエポキシ社製)、ビスフェノールF型エポキシ樹脂 YDF-170(東都化成社製)、ビスフェノールA

D型エポキシ樹脂 R-1710(三井石油化学社

*した導電性樹脂ペースト組成物は、その硬化物の热水抽出後の抽出水中のイオン性不純物が増加し、半導体装置の耐湿信頼性を劣化させる原因となる欠点を有する。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記した欠点がなく、短時間硬化が可能であり、なおかつ、热水抽出水中のイオン性不純物が少ない、高信頼性の半導体のダイボンディング用導電性樹脂ペースト組成物およびこの組成物を用いた半導体装置を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(1) エポキシ樹脂、(2) 硬化剤、(3) 導電性金属粉体および(4) 無機イオン交換体を含有してなる導電性樹脂ペースト組成物ならびにこの組成物を用いた半導体装置に関する。

【0006】 本発明で、使用される無機イオン交換体は、導電性樹脂ペースト硬化物を热水中で抽出したとき、水溶液中に抽出されるイオン、例えば、

【化1】

Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 、 Br^- などのイオンの捕捉作用の認められるものが有効であり、また、ペースト組成物の硬化及び半導体装置の組立て工程で加えられる熱に耐えられる耐熱性を有することが必要である。このようなイオン交換体としては、天然に産出されるゼオライト、沸石類、酸性白土、白雲石、ハイドロタルサイト類などの天然鉱物、人工的に合成された合成ゼオライト、特開平2-294354号広報に開示されている次の一般式(I)で示されるオキシ酸ビスマス系化合物等が用いられる。



製)、多官能エポキシ樹脂 EPPN-501(日本化薬社製)、TACTIX-742(ダウ・ケミカル社製)、VG-3101(三井石油化学工業社製)、1032S(油化セルエポキシ社製)、ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂 HP-4032(大日本インキ化学社製)、脂環式エポキシ樹脂 EHPE-3150(ダイセル化学工業社製)、アミン型エポキシ樹脂 ELM-100(住友化学社製)、YH-434L(東都化成社製)などがある。またこれらのエポキシ樹脂を適宜組み合わせて用いてよい。

【0008】 本発明で用いる硬化剤としては、特に制限はないが、例えばフェノール樹脂H-1(明和化成社製)、フェノールアラルキル樹脂 XL-225(三井東圧化学社製)、ジシアソニアミドSP-10(日本カーバイド社製)、二塩酸ジヒドラジド、ADH、PDH、SDH(日本ヒドラジン工業社製)、イミダゾール類、キュアゾール(四国化成社製)などが挙げられる。

【0009】 更に、これらの硬化剤に必要に応じて硬化促進剤を添加してもよい。このような、硬化促進剤とし

ては、有機ボロン塩、EMZ・K、TPPK（北興化学社製）、三級アミン類及びその塩、DBU、U-CAT 102、106、830、340、5002（サンアプロ社製）イミダゾール類、キュアゾール（四国化成社製）などが挙げられる。これら硬化剤及び必要に応じて添加される硬化促進剤は単独で用いてもよく、数種類の硬化剤及び硬化促進剤を適宜組み合わせて用いてよい。

【0010】本発明で用いる導電性金属粉体としては、たとえば金、銀、銅、ニッケル、鉄、アルミニウム、ステンレス等の粉体が挙げられる。これらの中で、導電性に優れ、イオン性不純物の少ない銀が好ましい。これら導電性金属粉体の形状としては、フレーク状、樹枝状、球状、不定形等あるが、これら種々の形状のものを組合せて用いることもできる。

【0011】本発明による導電性樹脂ペースト組成物は、ペースト組成物作成時の作業性及び使用時の塗布作業性をより良好ならしめるため、必要に応じて、希釈剤を添加することができる。これらの希釈剤としては、ブチルセロソルブ、カルビトール、酢酸ブチルセロソルブ、酢酸カルビトール、エチレングリコールジエチルエーテル、 α -テルピネオールなどの比較的沸点の高い有機溶剤、PGE（日本化薬社製）、PP-101（東都化成社製）、ED-502、503（旭電化社製）、YED-122（油化シェルエポキシ社製）、KBM-403、LS-7970（信越化学工業社製）、TSL-8350、TSL-8355、TSL-9905（東芝シリコーン社製）などの1分子中に1～2個のエポキシ基を有する反応性を有する希釈剤が挙げられる。

【0012】本発明による導電性樹脂ペーストには、更に必要に応じてシランカップリング剤、チタンカップリング剤等の接着力向上剤、ノニオン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤などの濡れ向上剤、シリコーン油などの消泡剤等も適宜添加することができる。

【0013】本発明による導電性樹脂ペーストは、(1)エポキシ樹脂、(2)硬化剤、(3)導電性金属粉体および(4)無機イオン交換体に必要に応じて添加される希釈剤、各種添加剤の存在下、一括または分割して、攪拌器、らいかい器、三本ロール、ボールミル、ブランタリーミキサなどの分散、溶解装置を適宜組合せ、必要に応じて加熱して、混合、溶解、解粒混練又は分散して、均一なペースト状とすることができる。

【0014】本発明の導電性樹脂ペースト組成物を用いて半導体素子をリードフレーム等の基板に接着させるには、まず基板上に導電性樹脂ペースト組成物をディスペンス法、スクリーン印刷法、スタンピング法などにより塗布したのち、半導体素子を圧着し、その後オーブンまたはヒートブロックなどの加熱装置を用いて加熱硬化することにより行うことができる。さらに、ワイヤボンド工程を経たのち、通常の方法により封止することによ

り、完成された半導体装置とすることができます。

【0015】

【作用】本発明による導電性樹脂ペースト組成物は、硬化物からの熱水へのイオン性不純物の溶出を押さえることができ、この導電性樹脂ペースト組成物を半導体のダイボンディング材として使用した場合に、半導体の耐温信頼性向上させることができる。

【0016】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。

10 実施例1～5

YDF-170（東都化成商品名、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、エポキシ当量=170）10重量部、YL-980（油化シェルエポキシ製商品名、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、エポキシ当量=185）10重量部を80℃に加熱し1時間攪拌を続け均一なエポキシ樹脂溶液を得る。H-1（明和化成商品名、フェノールノボラック樹脂、OH当量=106）1重量部、PP-101（東都化成商品名、アルキルフェニルグリシジルエーテル、エポキシ当量=230）2重量部を100℃に加熱し、1時間攪拌を続け均一なフェノール樹脂溶液を得る。こうして得た、エポキシ樹脂溶液及びフェノール樹脂溶液に、PP-101、2P4MHz（四国化成商品名、イミダゾール類）、オキシ酸ビスマス系化合物（合成物）、ハイドロタルサイト（天然鉱物）、TCG-1（徳力化学研究所製商品名、銀粉）を表1に示す配合比に従って配合し、三本ロールを用いて混練したのち、5 Torrで10分間脱泡処理を行い、導電性樹脂ペースト組成物を得た。ここで、オキシ酸ビスマス系化合物は、硝酸ビスマス5水和物(BI(NO₃)₃·5H₂O)50重量%水溶液200gに、水酸化ナトリウム(NaOH)15重量%水溶液23g及びメタケイ酸ナトリウム(Na₂SiO₃·9H₂O)15重量%水溶液500gを10ml/minの速度で添加し、得られたスラリーを24時間室温で放置後、脱イオン水で洗浄、テカンテーションを行い、No.2のろ紙でろ過後、110℃で10時間乾燥させて得た。更に、これをクラッシュシャーミルで粉碎したのち、更に自動乳鉢で粉碎後、120℃で24時間乾燥して用いた。組成分析の結果BI_{0.6}O_{1.5}(OH)_{0.5}(NO₃)_{0.4}(HSiO₃)_{0.6}·H₂Oであった。この導電性樹脂ペースト組成物の特性を調べた結果、表1に示すように、オキシ酸ビスマス系化合物の添加量を多くするに従って抽出液中のC1濃度が減少する傾向が認められた。

【0017】実施例6

実施例1～5と同様にして、YDF-170、15重量部に、Quatrex 2010（ダウ・ケミカル社製商品名、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、エポキシ当量=180）5重量部を加え、100℃に加熱して1時間攪拌してエポキシ樹脂溶液を得る。表1に示す配合となるように各材料を配合して、実施例1～5と同様に

して導電性樹脂ペースト組成物を作成し、特性を調べた。表1に示すように実施例1～5と同様に、抽出水中のC¹⁻濃度は低い値を示した。

【0018】実施例7

実施例3のエポキシ樹脂をYL-980単独にして実施例3と同様にして導電性樹脂ペースト組成物を作成し、特性を調べた。表1に示すように、抽出水中のC¹⁻濃度は低い値を示した。

【0019】比較例1および2

実施例1のオキシ酸ビスマス系化合物を添加しない系及び2P4MHzの添加量を少なくしたものについて、表*10 【0021】

*1に示す配合の導電性樹脂ペースト組成物を実施例1と同じにして作成し、特性を調べた。表1に示すように、2P4MHzの添加量の多い比較例1では、抽出水中のC¹⁻濃度は高い値を示し、2P4MHzの添加量を少なくすると、抽出水中のC¹⁻濃度は低いが、硬化性も劣り、十分な接着強さが得られなくなる。

【0020】実施例3、比較例1及び比較例3の接着強さ及び抽出水C¹⁻濃度を硬化剤2P4MHzの添加量に対してプロットしたものを図1に示す。

表 1

項目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	比較例 1	比較例 2	比較例 3
YDF-170	10	10	10	10	10	10	16	-	10	10
YL-980	10	10	10	10	10	10	-	20	10	10
Quatrex 2010	-	-	-	-	-	-	5	-	-	-
2P4MHz	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
H-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
(車輌部)	PP-101	4	4	4	4	4	5	5	4	4
オキシ酸ビスマス系化合物	1	2	3	5	-	3	3	-	-	-
ハイドロタルサイト	-	-	-	2	-	-	-	-	-	-
TCG-1	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
粘度(Pa·s)	170	180	170	180	200	210	200	170	160	160
接着強さ(kg/cm)	4以上	2.1	2.1							
抽出水C ¹⁻ 濃度(ppm)	5	3	1	1	2	1	1	1	1	1

【0022】特性評価方法

(1) 粘 度

EHD型回転粘度計(東京計器製)を用いて、25℃に50における粘度(Pa·s)を測定した。

【0023】(2) 接着強さ

導電性樹脂ペースト組成物をA g メッキ付銅フレーム上に約 $200\mu\text{g}$ 塗布し、この上に $2 \times 2\text{mm}$ のS iチップ(厚さ、約 0.4mm)を圧着し、更に 200°C に設定したヒートブロック上にのせ、60秒加熱した。これを自動接着力試験器(D e g e 製、マイクロテスター)を用い、室温におけるせん断接着強さ(kg/chip)を測定した。

【0024】(3) 抽出水 Cl^- 濃度

導電性樹脂ペースト組成物を清浄なテフロン板上に塗り広げ、これを 180°C に設定した熱風循環式の通常のオーブンに1時間放置して硬化させ、100メッシュ程度にクラッシャミルを用いて粉碎し、この粉碎物 10g に対し、脱イオン水 50g を 60mL の耐圧テフロンジャーに入れて密封し、 120°C に設定した熱風循環式の通常のオーブンに20時間放置して得た抽出水から、ろかにより、導電性樹脂ペースト組成物の硬化物を除去し、

10

イオンクロマトグラフ法により抽出水中の Cl^- 濃度(ppm)を測定した。

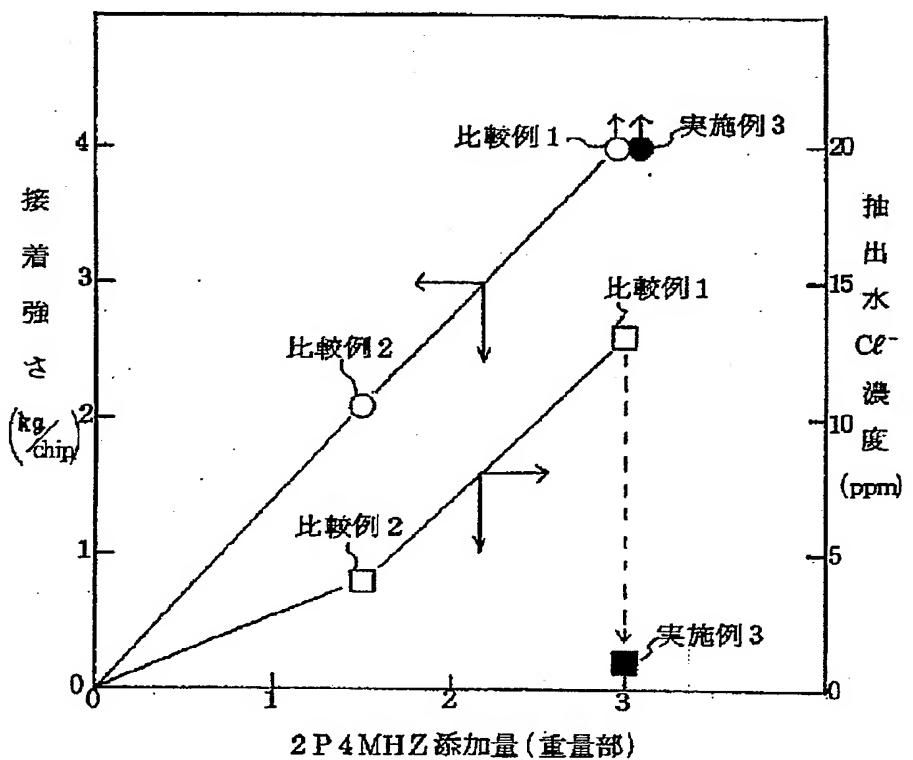
【0025】

【発明の効果】図1に示すように、十分な接着強さを得るために、単純に硬化剤の添加量を多くすると、热水で抽出されるイオン性不純物、特に Cl^- 濃度が高くなる傾向があるが、本発明による導電性樹脂ペースト組成物は、热水で抽出される Cl^- 濃度が低く、半導体の耐湿信頼性において、A I配線腐食に対する耐性が向上される。また、本発明による導電性樹脂ペースト組成物は、短時間硬化が可能であり、半導体装置の生産性向上に寄与できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例3、比較例1及び比較例2の接着強さ及び抽出水 Cl^- 濃度を、硬化剤 $2\text{P}4\text{MHz}$ の添加量に対してプロットしたものである。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

H 01 L 21/58

識別記号

府内整理番号

9055-4M

F I

技術表示箇所